

15.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 0 月 7 日
Date of Application:

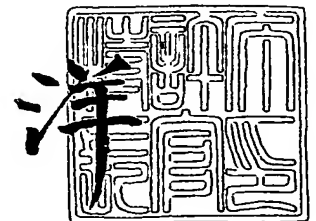
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 4 8 1 3 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 4 8 1 3 4]

出 願 人 日 本 電 池 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

2 0 0 5 年 1 月 2 7 日

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 0 3 2 3 8

【書類名】	特許願	
【整理番号】	12249	
【あて先】	特許庁長官殿	
【国際特許分類】	H01M 10/40	
【発明者】		
【住所又は居所】	京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地	日本電
	池株式会社内	
【氏名】	西江 勝志	
【特許出願人】		
【識別番号】	000004282	
【住所又は居所】	京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地	
【氏名又は名称】	日本電池株式会社	
【代表者】	村上 晨一郎	
【手数料の表示】		
【予納台帳番号】	046798	
【納付金額】	21,000円	
【提出物件の目録】		
【物件名】	特許請求の範囲 1	
【物件名】	明細書 1	
【物件名】	要約書 1	

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

珪素含有材料を含む負極を備えた非水電解液二次電池において、非水電解液がホスファゼン誘導体を含むことを特徴とする非水電解液二次電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】非水電解液二次電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、珪素含有材料を含む負極を備えた非水電解液二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話、PDAおよびデジタルカメラ等の電源として、小形で軽量の非水電解液二次電池が広く用いられており、今後もエネルギー密度の向上が期待されている。現在、実用化されている非水電解液二次電池の負極活物質には炭素材料が、正極活物質にはリチウム遷移金属酸化物が主に用いられている。

【0003】

しかし、炭素材料を使用した負極の利用率はその理論容量近くにまで至っていることから、正極および負極に用いる活物質の重量をそれぞれ同じにしたままで、今後の電池の放電容量を10%以上向上させることは、困難な状況になってきている。

【0004】

このため、炭素材料に置き代わる大きな放電容量を有する材料として、単結晶珪素を用いる技術が特許文献1に、非晶質珪素を用いる技術が特許文献2に、珪素粒子を用いる技術が特許文献3に、珪素原子を含む化合物を用いる技術が特許文献4に、それぞれ開示され、研究が盛んにおこなわれている。

【0005】

【特許文献1】特開平05-74463号公報

【特許文献2】特開平07-29602号公報

【特許文献3】特開2000-12014号公報

【特許文献4】特開2000-3727号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

珪素などの材料を負極活物質に用いた場合、電池の高容量化および高エネルギー密度化は可能となるが、無機化学全書XII-2、珪素（岩崎岩次、丸善、1986年7月発行）の236ページに記載されているように、珪素はフッ化水素と反応して水素を発生する（ $\text{Si} + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2$ ）。そのため、珪素を負極活物質に用いた非水電解液二次電池では、高温放置時においてガス発生がおこり、電池が膨れるといった問題があった。

【0007】

そこで本発明は、上記課題を解決するもので、珪素などの材料を負極活物質として用いた非水電解液二次電池において、高温放置時の電池の膨れを抑制することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

請求項1の発明は、珪素含有材料を含む負極を備えた非水電解液二次電池において、非水電解液がホスファゼン誘導体を含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0009】

本発明になる非水電解液二次電池は、珪素含有材料を含む負極を備え、非水電解液がホスファゼン誘導体を含むことを特徴とするものであり、本発明によって、珪素含有材料を含む負極を用いた非水電解液二次電池において、高温放置時の電池の膨れを抑制することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明になる非水電解液二次電池は、珪素含有材料を含む負極を備え、非水電解液がホスファゼン誘導体を含むことにより、高温放置時の電池の膨れを抑制するものである。

【0011】

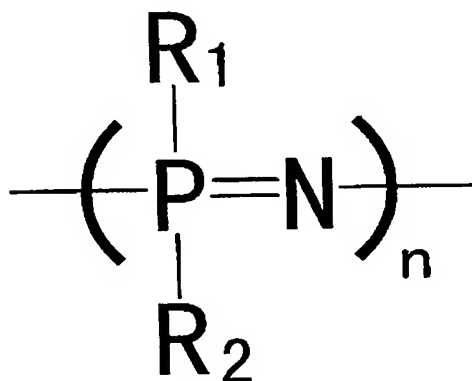
本発明の負極に含まれる珪素含有材料としては、珪素、珪素の酸化物、珪素の窒化物、珪素の硫化物および珪素合金からなる群から選択される少なくとも1種の材料を使用することができる。

【0012】

また、本発明の非水電解液に含有されるホスファゼン誘導体としては、特に制限は無く、つぎの一般式(化1)で表される鎖状ホスファゼン誘導体、または一般式(化2)で表される環状ホスファゼン誘導体を、単独であるいは混合して使用することができる。

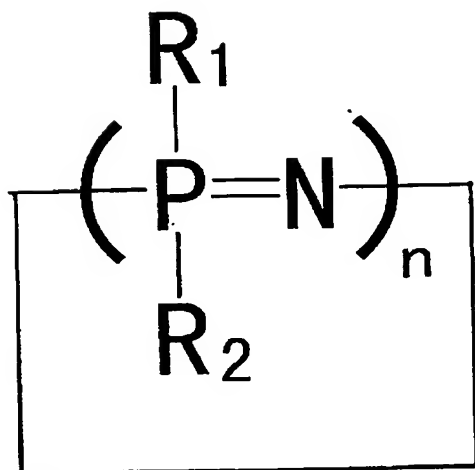
【0013】

【化1】



【0014】

【化2】



ただし、化1および化2において、 R_1 および R_2 は一価の置換基またはハロゲン族元素を表し、 n は 3 ~ 10 の整数を表す。また、 R_1 および R_2 は、すべて同一の種類の置換基でもよく、また、それらのうちのいくつかが異なる種類の置換基でもよい。

【0015】

非水電解液にホスファゼン誘導体を含むことによって、非水電解液電池の高温放置時における電池の膨れを抑制することができる。その理由は明らかではないが、ホスファゼン誘導体が珪素と反応して安定な皮膜を形成して、非水電解液に存在するハロゲン元素と珪素との反応を抑制していると考えられる。

【0016】

本発明の非水電解液に含有させる化1または化2で表されるホスファゼン誘導体において、置換基 R がハロゲン族元素の場合は、フッ素、塩素、臭素等が好適に挙げられる。中でも特にフッ素が好ましい。

【0017】

置換基 R が一価の置換基の場合には、水素原子、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシ基、アシル基、アリール基等が挙げられる。なかでも、アルコキシ基が好ましい。前記アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等や、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基等が挙げられる。これらのなかでも、 R としてはメトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基が好ましく、更には、メトキシ基またはエトキシ基であることが好ましい。さらに、上記一価の置換基 R 中の水素がフッ素などのハロゲン元素で置換されていることが好ましい。

【0018】

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が例示される。前記アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基等が例示される。前記アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が例示される。

【0019】

また、非水電解液において、ホスファゼン誘導体と非水電解液との合計質量に対するホスファゼン誘導体の割合は、0.1 ~ 60 質量% が好ましく、さらには、0.1 ~ 30 質量% が好ましい。この範囲より少ないものは膨れを抑制する効果が小さく、また、この範囲よりも大きいものは、反応生成物が分解して膨れを抑制する効果が小さくなる。

【0020】

本発明の負極に含まれる珪素含有材料としては、つぎのような材料が挙げられる。珪素、珪素の酸化物としては、 SiO_x ($0 \leq x < 2$) で表わされる物質。珪素合金としては、珪素に B、N、P、F、Cl、Br、I 等の典型非金属元素、Li、Na、Mg、Al、K、Ca、Zn、Ga、Ge 等の典型金属元素、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Zr、Ta、Hf、Nb、W 等の遷移金属元素を単独または二種以上を含有する物質、珪素の窒化物としては、 SiN 、 Si_2N_2 、 Si_3N_4 、 Si_2N_3 等、珪素の硫化物としては、一硫化珪素、二硫化珪素等が挙げられる。

【0021】

また、これらの珪素含有材料は単独でまたは二種以上を混合して使用することができる。なかでも、 SiO_x ($0 \leq x < 2$) で表わされる物質において、 Si および SiO_x ($1 < x \leq 2$) の両相を含む材料を使用することが好ましく、さらにその物質の $CuK\alpha$ 線を用いた X 線回折パターンにおいて、 $Si(111)$ 面と $Si(220)$ 面の回折ピークの半値幅のうち、少なくとも一方が 3° 未満であることが好ましい。

【0022】

また、珪素含有材料の構造は、結晶性のものからアモルファスのものまで使用することができるが、なかでも、アモルファスであることが好ましい。

本発明において、珪素含有材料を A とした場合、材料 A に導電性の材料 B を備えた物質 C や、材料 A と炭素材料 D との混合物からなる粒子に導電性材料 B を備えた物質 E も使用

することができる。

【0023】

導電性材料Bとしては、Cu、Ni、Ti、Sn、Al、Co、Fe、Zn、Agもしくはこれらの二種以上の合金または炭素材料が挙げられるが、中でも炭素材料を用いることが好ましい。さらに、前記材料Aまたは前記材料Aと炭素材料Dとの混合物からなる粒子の表面の、少なくとも一部が炭素材料によって被覆されていることが好ましい。

【0024】

炭素材料を被覆する方法としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、メタン、アセチレンなどを炭素源として気相中で分解し、粒子の表面に化学的に蒸着させるCVD法、ピッチ、タールまたはフルフリルアルコールなどの熱可塑性樹脂と混合した後に焼成する方法、粒子と炭素材料との間に機械的エネルギーを作用させて複合体を形成するメカノケミカル反応を用いた方法などで製造できる。なかでも、均一に炭素材料を被覆できることからCVD法を用いることが好ましい。

【0025】

また、前記珪素含有材料Aに導電性材料Bを備えた物質Cにおいて、前記導電性材料Bの被覆量が、物質Cの全体の質量に対して1～30質量%であることが好ましい。さらには、10～20質量%であることがより好ましい。この範囲よりも小さいものは、導電性を十分に確保できないため、サイクル特性が劣る。また、この範囲よりも大きいものは、大きな放電容量を得ることができない。

【0026】

また、物質Cの数平均粒径は0.1～20 μm であることが好ましい。数平均粒径がこの範囲よりも小さいものは、製造が困難で、取り扱いにくくなる。平均粒径がこの範囲よりも大きいものは、負極板の作製が困難になる。なお、粒子の平均粒径は、レーザー回折法によって求められる数平均値である。

【0027】

前記珪素含有材料Aと炭素材料Dとの混合物からなる粒子に前記導電性材料Bを備えた物質Eにおいて、前記導電性材料Bの被覆量が、物質Eの全体の質量に対して1～30質量%であることが好ましい。さらには、10～20質量%であることがより好ましい。この範囲よりも小さいものは、導電性を十分に確保できないため、サイクル特性が劣る。また、この範囲よりも大きいものは、大きな放電容量を得ることができない。

【0028】

また、被覆した炭素については、高結晶性の黒鉛から低結晶性炭素まで使用することができる。なかでも、低結晶性黒鉛を使用することが好ましい。

【0029】

また、前記珪素含有材料Aと炭素材料Dとの混合物からなる粒子に前記導電性材料Bを備えた物質Eにおける炭素材料Dとしては、天然黒鉛、人造黒鉛、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、気相成長炭素繊維などがあげられる。形状については、球状、繊維状、鱗片状など種々の形状のものを適宜使用できる。なかでも、導電性を十分に確保できることから数平均粒径が1～15 μm の鱗片状黒鉛を含有することが好ましい。この範囲よりも小さいものは、導電性を十分に確保できず、また、この範囲よりも大きいものは、粒子を形成することが困難になる。

【0030】

また、前記珪素含有材料Aと前記炭素材料Dとの混合物からなる粒子に前記導電性材料Bを備えた物質Eにおいて、前記材料Aの含有量が、物質Eの全体の質量に対して10～70質量%であることが好ましい。さらに好ましくは、10～30質量%である。この範囲よりも小さいものは、大きな放電容量を得ることができず、また、この範囲よりも大きいものはサイクル特性が劣る。

【0031】

また、物質Eの数平均粒径が、1～30 μm であることが好ましい。平均粒径がこの範囲よりも小さいものは、製造が困難で、取り扱いにくくなる。また、平均粒径がこの範囲よ

りも大きいものは、負極板の作製が困難になる。

【0032】

前記珪素含有材料A、前記物質Cおよび前記物質Eは、単独であるいは炭素材料Fと混合して用いることができる。この場合、前記材料Aと炭素材料Fとの合計量に対する前記材料Aの量の割合、前記物質Cと炭素材料Fとの合計量に対する前記物質Cの量の割合、あるいは前記物質Eと炭素材料Fとの合計量に対する前記物質Eの量の割合が、1～30質量%であることが好ましい。さらには、5～10質量%にすることが好ましい。この範囲よりも小さいものは、大きな放電容量を得ることができず、また、この範囲よりも大きいものは、サイクル劣化が大きくなる。

【0033】

また、炭素材料Fとしては、天然黒鉛、人造黒鉛、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、気相成長炭素繊維などがあげられる。これらの炭素材料は、単独であるいは2種以上を混合して用いてもよい。形状については、球状、繊維状、鱗片状など種々の形状のものを適宜使用できる。球状の炭素材料としては、メソカーボンマイクロビーズなどが挙げられる。繊維状炭素材料としては、メソカーボンファイバーなどが挙げられる。なかでも、導電性を十分に確保できることから、数平均粒径が1～15 μ mの鱗片状黒鉛を使用することが好ましい。この範囲よりも小さいものは、導電性を十分に確保できず、また、この範囲よりも大きいものは、粒子間の密着性が劣る。

【0034】

また、メソカーボンマイクロビーズやメソカーボンファイバーまたはこれらの炭素材料にホウ素が添加された材料を使用することが好ましい。前記珪素含有材料Aと炭素材料Fとの合計量、前記物質Cと炭素材料Fとの合計量、あるいは前記物質Eと炭素材料Fとの合計量に対するメソカーボンマイクロビーズやメソカーボンファイバーあるいはこれらの炭素材料にホウ素が添加された材料の割合は5～40質量%であることが好ましい。この範囲よりも小さいものは、導電性を十分に確保できず、また、この範囲よりも大きいものは、ホウ素に起因する不可逆容量が大きくなる。

【0035】

負極活物質の結着剤として、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)もしくはカルボキシメチルセルロース(CMC)、またはそれらを混合して用い、さらに、他の結着剤も適宜使用することができる。他の結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシ変成ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体などを用いることができる。

【0036】

負極活物質および結着剤を混合するとき用いる溶媒または溶液としては、結着剤を溶解または分散できる溶媒または溶液を用いることができる。その溶媒または溶液としては、非水溶媒または水溶液を用いることができる。非水溶媒には、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N-N-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等をあげることができる。一方、水溶液としては、水または分散剤や増粘剤等を加えた水溶液を用いることができる。後者の水溶液中で、SBR等のラテックスと活物質とを混合し、それらをスラリー化することができる。

【0037】

負極板の集電体としては、鉄、銅、ステンレス、ニッケルを用いることができる。また、その形状としては、シート、発泡体、焼結多孔体、エキスパンド格子が例示される。さらに、集電体として、前記集電体に任意の形状で穴を開けたものを用いてもよい。

【0038】

正極活物質としては、特に制限はなく、種々の材料を適宜使用できる。例えば、二酸化

マンガン、五酸化バナジウムのような遷移金属化合物や、硫化鉄、硫化チタンのような遷移金属カルコゲン化合物、さらにはこれらの遷移金属とリチウムの複合酸化物 $\text{Li}_x \text{MO}_{2-\delta}$ (ただし、Mは、Co、NiまたはMnを表し、 $0.4 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq \delta \leq 0.5$ である複合酸化物)、またはこれらの複合酸化物にAl、Mn、Fe、Ni、Co、Cr、Ti、Znから選ばれる少なくとも一種の元素、または、P、Bなどの非金属元素を含有した化合物を使用することができる。さらに、リチウムとニッケルの複合酸化物、すなわち $\text{Li}_x \text{Ni}_p \text{M}^1_q \text{M}^2_r \text{O}_{2-\delta}$ で表される正極活物質 (ただし、 M^1 、 M^2 はAl、Mn、Fe、Ni、Co、Cr、Ti、Znから選ばれる少なくとも一種の元素、または、P、Bなどの非金属元素でもよい。さらに $0.4 \leq x \leq 1.2$ 、 $0.8 \leq p+q+r \leq 1.2$ 、 $0 \leq \delta \leq 0.5$ である) などを用いることができる。なかでも、リチウム・コバルト複合酸化物や、リチウム・コバルト・ニッケル複合酸化物が好ましい。

【0039】

正極に用いられる結着剤としては、特に制限は無く、公知の結着剤を適宜使用できるが、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、フッ素ゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース、またはこれらの誘導体を、単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0040】

非水電解液に使用する有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1,3-ジオキソラン、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート等の非水溶媒を、単独でまたは2種以上を混合した溶媒を使用することができる。

【0041】

また、非水電解液中にビニレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどのカーボネート系、ピフェニル、シクロヘキシルベンゼンなどのベンゼン系、プロパンスルホンなどの硫黄系の化合物を単独または2種以上を混合して含有しても使用できる。

【0042】

なお、本発明においては、有機溶媒に溶解する塩としてはリチウム塩を使用することが好ましい。リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiCF}(\text{CF}_3)_5$ 、 $\text{LiCF}_2(\text{CF}_3)_4$ 、 $\text{LiCF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiCF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiCF}_5(\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiCF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{COCF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{COCF}_2\text{CF}_3)_2$ などの塩もしくはこれらの混合物でもよい。なかでも、リチウム塩としては、 LiPF_6 を用いるのが好ましい。さらに、これらのリチウム塩濃度は、 $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ とするのが好ましい。

【0043】

また、本発明に係る非水電解液電池の隔離体としては、織布、不織布、合成樹脂微多孔膜等を用いることができ、特に、合成樹脂微多孔膜が好適である。その材質としては、ナイロン、セルロースアセテート、ニトロセルロース、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、およびポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテン等のポリオレフィンが例示される。なかでもポリエチレン、ポリプロピレン製微多孔膜、またはこれらを複合した微多孔膜などのポリオレフィン系微多孔膜が、厚さ、膜強度、膜抵抗等の面で好適である。

【0044】

また、電池の形状は特に限定されるものではなく、本発明は、角形、楕円形、コイン形、ボタン形、シート形、円筒型、長円筒型電池等の様々な形状の非水電解液電池に適用可能である。

【実施例】

【0045】

以下に、高温放置時における非水電解液電池の膨れを抑制する本発明の非水電解液電池を実施例に基づいて、さらに詳細に説明する。しかしながら、本発明は、以下の実施例によって限定されるものではない。

【0046】

[実施例 1～8 および 比較例 1]

[実施例 1]

負極に含む珪素含有材料 A には、Si および SiO_x ($1 < x \leq 2$) の両相を含む SiO 粉末 (これを a1 とする) を使用した。

【0047】

a1 粉末 5 質量%と、炭素材料 D としてメソカーボンマイクロビーズ 40 質量%と天然黒鉛 35 質量%と人造黒鉛 20 質量%の混合材を負極活物質として用いた。この混合系負極活物質 97 質量%とスチレン-ブタジエンゴム (SBR) 2 質量%とカルボキシメチルセルロース (CMC) 1 質量%とを、水中で分散させて負極合剤ペーストを作製した。この負極合剤ペーストを、厚さ $15 \mu\text{m}$ の銅箔上に、電池内に収納する負極活物質量が 2 g となるように塗布し、つぎに、 150°C で乾燥することにより、水を蒸発させた。この作業を銅箔の両面に対しておこない、さらに、両面をロールプレスで圧縮成型した。このようにして、両面に負極合剤層を備えた負極板を製作した。

【0048】

つぎに、コバルト酸リチウム 90 質量%と、アセチレンブラック 5 質量%と、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 5 質量%とを NMP 中で分散させることによりペーストを作製した。このペーストを厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に、電池内に収納する正極活物質量が 5.3 g となるように塗布し、つぎに、 150°C で乾燥することにより、NMP を蒸発させた。以上の操作をアルミニウム箔の両面におこない、さらに、両面をロールプレスで圧縮成型した。このようにして、両面に正極合剤層を備えた正極板を製作した。

【0049】

このようにして準備した正極板および負極板を、厚さ $20 \mu\text{m}$ 、多孔度 40% の連通多孔体であるポリエチレンセパレータを間に挟んで重ねて巻き、高さ 4.8 mm、幅 30 mm、厚さ 5.2 mm の容器中に挿入して、角形電池を組み立てた。最後に、この電池の内部に非水電解液を注入することによって、実施例 1 の電池を得た。

【0050】

つぎに、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (EMC) との体積比 1:1 の混合溶媒に 1 mol/l の LiPF_6 を溶解した電解液を作製した。そして、この電解液 99.9 質量%と、化 2 において $n=3$ であり、かつ R のうちの 1 つがトリフルオロエトキシ基であり、5 つがフッ素であるような環状ホスファゼン誘導体 (これを K1 とする) 0.1 質量%とを混合した非水電解液を用いた。電解液の合計質量に対する K1 の比率は 0.1 質量%である。

【0051】

[実施例 2]

電解液の合計質量に対する K1 の比率を 1 質量%とした以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し、これを実施例 2 とした。

【0052】

[実施例 3]

電解液の合計質量に対する K1 の比率を 10 質量%とした以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し、これを実施例 3 とした。

【0053】

【実施例 4】

電解液の合計質量に対する K 1 の比率を 20 質量%とした以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し、これを実施例 4 とした。

【0054】

【実施例 5】

電解液の合計質量に対する K 1 の比率を 30 質量%とした以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し、これを実施例 5 とした。

【0055】

【実施例 6】

電解液の合計質量に対する K 1 の比率を 40 質量%とした以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し、これを実施例 6 とした。

【0056】

【実施例 7】

電解液の合計質量に対する K 1 の比率を 60 質量%とした以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し、これを実施例 7 とした。

【0057】

【実施例 8】

電解液の合計質量に対する K 1 の比率を 80 質量%とした以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し、これを実施例 8 とした。

【0058】

【比較例 1】

非水電解液として、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (EMC) との体積比 1:1 の混合溶媒に 1 mol/l の LiPF₆ を溶解したものを非水電解液として用いた以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し、これを比較例 1 とした。

【0059】

実施例 1～8 および比較例 1 の電池について、つぎの条件で充放電特性を測定した。各電池を 25℃において、600 mA の定電流で 4.2 V まで充電し、続いて 4.2 V の定電圧で 2 時間充電した。その後、80℃の恒温槽内に 5 日間保存した。5 日後、恒温槽から取り出し、25℃まで自然冷却した後に電池厚みを測定した。電池の内容および 80℃で 5 日間保存後の電池厚みを表 1 に示す。なお、表 1 に示したすべての電池において、負極材料は a 1、負極活物質に含まれる珪素含有材料の混合比率は 5 質量%、ホスファゼンとしては K 1 を用いた。

【0060】

【表 1】

	電解液中のホスファゼン誘導体 K 1 の含有量、質量%	80℃、5 日後の 電池厚み、mm
実施例 1	0.1	6.3
実施例 2	1	5.9
実施例 3	10	5.8
実施例 4	20	5.9
実施例 5	30	6.2
実施例 6	40	7.0
実施例 7	60	7.4
実施例 8	80	7.6
比較例 1	0	8.2

【0061】

表 1 に示した実施例 1～8 および比較例 1 の比較において、非水電解液にホスファゼン誘導体をまったく含まない比較例 1 の場合には、高温放置時における電池の膨れが非常に大きかった。これに対して、非水電解液に環状ホスファゼン誘導体 K 1 を含有した実施例

1～8の場合には、環状ホスファゼン誘導体K1の含有量に関わらず電池の膨れは小さくなった。その原因として、環状ホスファゼン誘導体K1が非水電解液とSiOとの反応を抑制していることが考えられる。

【0062】

また、実施例1～8において、非水電解液に含まれる環状ホスファゼン誘導体K1の量が、非水電解液全体の質量に対して0.1～60質量%の場合において高温放置時の電池の膨れが小さくなり、さらに0.1～30質量%の場合に膨れがより小さくなった。

【0063】

したがって、SiOを含む負極を用い、かつ非水電解液に環状ホスファゼン誘導体K1を含んだ非水電解液電池において、高温放置時における電池の膨れを抑制するには、非水電解液全体の質量に対する環状ホスファゼン誘導体K1の量は0.1～60質量%が好ましく、さらには0.1～30質量%が好ましい。

【0064】

<実施例9～16>

[実施例9]

非水電解液として、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(EMC)との体積比1:1の混合溶媒に1mol/lのLiPF₆を溶解したものを99.9質量%と、化2においてn=3であり、かつRのうちの2つがトリフルオロエトキシ基であり、4つがフッ素であるような環状ホスファゼン誘導体K2を0.1質量%とを混合した非水電解液を用いた以外は実施例1と同様にして電池を作製し、これを実施例9とした。電解液の合計質量に対するK2の比率は0.1質量%とした。

【0065】

[実施例10]

電解液の合計質量に対するK2の比率を1質量%とした以外は実施例1と同様にして電池を作製し、これを実施例10とした。

【0066】

[実施例11]

電解液の合計質量に対するK2の比率を10質量%とした以外は実施例1と同様にして電池を作製し、これを実施例11とした。

【0067】

[実施例12]

電解液の合計質量に対するK2の比率を20質量%とした以外は実施例1と同様にして電池を作製し、これを実施例12とした。

【0068】

[実施例13]

電解液の合計質量に対するK2の比率を30質量%とした以外は実施例1と同様にして電池を作製し、これを実施例13とした。

【0069】

[実施例14]

電解液の合計質量に対するK2の比率を40質量%とした以外は実施例1と同様にして電池を作製し、これを実施例14とした。

【0070】

[実施例15]

電解液の合計質量に対するK2の比率を60質量%とした以外は実施例1と同様にして電池を作製し、これを実施例15とした。

【0071】

[実施例16]

電解液の合計質量に対するK2の比率を80質量%とした以外は実施例1と同様にして電池を作製し、これを実施例16とした。

【0072】

実施例 9～16 の電池について、実施例 1 とおなじ条件で、充放電特性と 80℃ で 5 日間保存後の電池厚みを測定した。電池の内容および 80℃ で 5 日間保存後の電池厚みを表 2 に示す。なお、表 2 に示したすべての電池において、負極材料は a 1、負極活物質に含まれる珪素含有材料の混合比率は 5 質量%、ホスファゼン誘導体としては K 2 を用いた。なお、表 2 には、比較のため、比較例 1 のデータも示した。

【0073】

【表 2】

	電解液中のホスファゼン誘導体 K 2 の含有量、質量%	80℃、5 日後の 電池厚み、mm
実施例 9	0.1	6.2
実施例 10	1	5.9
実施例 11	10	5.9
実施例 12	20	5.9
実施例 13	30	6.1
実施例 14	40	6.8
実施例 15	60	7.4
実施例 16	80	7.5
比較例 1	0	8.2

【0074】

表 2 の、実施例 9～16 および比較例 1 においても、非水電解液にホスファゼン誘導体をまったく含まない比較例 1 に比べて、環状ホスファゼン誘導体 K 2 の含有量に関わらず電池の膨れが小さくなった。非水電解液に環状ホスファゼン誘導体 K 2 を含有することによって、高温放置時における電池の膨れが抑制できることがわかる。

【0075】

さらに、環状ホスファゼン誘導体 K 2 の含有量が、非水電解液と環状ホスファゼン誘導体 K 2 とをあわせた全体の質量に対して 0.1～60 質量% の場合において高温放置時の電池の膨れが小さくなり、さらに 0.1～30 質量% の場合において電池の膨れが小さくなった。

【0076】

このことから、SiO を含む負極を用い、かつ非水電解液に環状ホスファゼン誘導体 K 2 を含んだ非水電解液電池において、高温放置時における電池の膨れを抑制するには、非水電解液と環状ホスファゼン誘導体 K 2 とをあわせた全体の質量に対する前記環状ホスファゼン誘導体 K 2 の量は 0.1～60 質量% が好ましく、さらには 0.1～30 質量% が好ましい。

【0077】

<実施例 17～24>

[実施例 17]

環状ホスファゼン誘導体として、化 2 において、 $n=3$ であり、かつ R のうちの 1 つがトリフルオロメトキシ基であり、5 つがフッ素であるような環状ホスファゼン誘導体 K 3 を用いた以外は実施例 2 と同様にして電池を作製し、これを実施例 17 とした。

【0078】

[実施例 18]

環状ホスファゼン誘導体として、化 2 において、 $n=3$ であり、かつ R のうちの 2 つがトリフルオロメトキシ基であり、4 つがフッ素であるような環状ホスファゼン誘導体 K 4 を用いた以外は実施例 2 と同様にして電池を作製し、これを実施例 18 とした。

【0079】

[実施例 19]

環状ホスファゼン誘導体として、化 2 において、 $n=3$ であり、かつ R のうちの 1 つがトリフルオロエトキシ基であり、かつ R のうちの 1 つがトリフルオロメトキシ基であり、

4つがフッ素であるような環状ホスファゼン誘導体K5を用いた以外は実施例1と同様にして電池を作製し、これを実施例19とした。

【0080】

[実施例20]

環状ホスファゼン誘導体として、化2において、 $n=3$ であり、かつRのすべてがフッ素であるような環状ホスファゼン誘導体K6を用いた以外は実施例1と同様にして電池を作製し、これを実施例20とした。

【0081】

[実施例21]

環状ホスファゼン誘導体として、化2において、 $n=3$ であり、かつRのすべてが塩素であるような環状ホスファゼン誘導体K7を用いた以外は実施例1と同様にして電池を作製し、これを実施例20とした。

【0082】

[実施例22]

環状ホスファゼン誘導体として、化2において、 $n=3$ であり、かつRのすべてがトリフルオロエトキシ基であるような環状ホスファゼン誘導体K8を用いた以外は実施例1と同様にして電池を作製し、これを実施例22とした。

【0083】

[実施例23]

環状ホスファゼン誘導体として、化2において、 $n=4$ であり、かつRのすべてがトリフルオロエトキシ基であるような環状ホスファゼン誘導体K9を用いた以外は実施例1と同様にして電池を作製し、これを実施例23とした。

【0084】

[実施例24]

環状ホスファゼン誘導体として、化2において、 $n=3$ であり、かつRのうちの1つがトリフルオロエトキシ基であり、5つがフッ素であるような鎖状ホスファゼン誘導体K10を用いた以外は実施例1と同様にして電池を作製し、これを実施例24とした。

【0085】

実施例17～24の電池について、実施例1とおなじ条件で、充放電特性と80℃で5日間保存後の電池厚みを測定した。電池の内容および80℃で5日間保存後の電池厚みを表3に示す。なお、表3に示したすべての電池において、負極材料はa1、負極活物質に含まれる珪素含有材料の混合比率は5質量%、電解液の合計質量に対するホスファゼン誘導体の比率は1質量%とした。なお、表3には比較のため、実施例2および実施例10のデータも示した。

【0086】

【表3】

	ホスファゼン誘導体の種類	80℃、5日後の電池厚み、mm
実施例2	K1	5.9
実施例10	K2	5.9
実施例17	K3	5.9
実施例18	K4	5.9
実施例19	K5	5.9
実施例20	K6	6.0
実施例21	K7	6.1
実施例22	K8	5.8
実施例23	K9	5.8
実施例24	K10	6.0

【0087】

表3の実施例2、10および17~24において、種々のホスファゼン誘導体を非水電解液に含有した場合においても、高温放置時における電池の膨れを抑制することができた。また、ホスファゼン誘導体の種類による電池の膨れの差は認められなかった。このことから、非水電解液に含有されるホスファゼン誘導体は、その構造に関係なく、負極にSiOを含んだ電池の高温放置時における電池の膨れを抑制できることがわかった。

【0088】

<実施例25~32および比較例2>

[実施例25]

実施例1で用いたのと同じSiO粉末a1を用いて、アルゴン雰囲気中、ベンゼンガスを1000℃で熱分解する方法(CVD)によりa1の表面に炭素を担持させた生成物a2を、珪素含有材料Aとして用いた。炭素の担持量は、a1と炭素の全質量に対して20質量%であった。炭素を担持させた後の数平均粒径は1μmであった。この生成物a25質量%と、炭素材料Dとしてメソカーボンマイクロビーズ40質量%と天然黒鉛35質量%と人造黒鉛20質量%の混合系負極活物質を用いた以外は実施例1と同様にして電池を作製し、これを実施例25とした。実施例25においては、電解液の合計質量に対する環状ホスファゼン誘導体K1の比率を0.1質量%とした。

【0089】

[実施例26]

電解液の合計質量に対するK1の比率を1質量%とした以外は実施例25と同様にして電池を作製し、これを実施例26とした。

【0090】

[実施例27]

電解液の合計質量に対するK1の比率を10質量%とした以外は実施例1と同様にして電池を作製し、これを実施例27とした。

【0091】

[実施例28]

電解液の合計質量に対するK1の比率を20質量%とした以外は実施例1と同様にして電池を作製し、これを実施例28とした。

【0092】

[実施例29]

電解液の合計質量に対するK1の比率を30質量%とした以外は実施例1と同様にして電池を作製し、これを実施例29とした。

【0093】

[実施例30]

電解液の合計質量に対するK1の比率を40質量%とした以外は実施例1と同様にして電池を作製し、これを実施例30とした。

【0094】

[実施例31]

電解液の合計質量に対するK1の比率を60質量%とした以外は実施例1と同様にして電池を作製し、これを実施例31とした。

【0095】

[実施例32]

電解液の合計質量に対するK1の比率を80質量%とした以外は実施例1と同様にして電池を作製し、これを実施例32とした。

【0096】

[比較例2]

電解液にK1を添加しなかった以外は実施例1と同様にして電池を作製し、これを比較例2とした。

【0097】

実施例25~32及び比較例2の電池について、実施例1とおなじ条件で、充放電特性

と 80℃で 5 日間保存後の電池厚みを測定した。電池の内容および 80℃で 5 日間保存後の電池厚みを表 4 に示す。なお、表 4 に示したすべての電池において、負極材料は a 2、負極活物質に含まれる珪素含有材料の混合比率は 5 質量%、ホスファゼン誘導体としては K 1 を用いた。

【0098】

【表 4】

	電解液中のホスファゼン誘導体 K 1 の含有量、質量%	80℃、5 日後の 電池厚み、mm
実施例 25	0.1	6.3
実施例 26	1	6.0
実施例 27	10	5.9
実施例 28	20	5.9
実施例 29	30	6.3
実施例 30	40	6.9
実施例 31	60	7.3
実施例 32	80	7.6
比較例 2	0	8.0

【0099】

表 4 の、実施例 25～32 および比較例 2 において、a 1 の表面に炭素を担持させた生成物 a 2 を負極活物質に含み、かつ非水電解液にホスファゼン誘導体をまったく含まない比較例 2 の場合では、高温放置時における電池の膨れが非常に大きいものであった。これに対して、非水電解液にホスファゼン誘導体 K 1 を含有した実施例 25～32 の場合では、ホスファゼン誘導体 K 1 の含有量に関わらず電池の膨れが小さくなった。これは、ホスファゼン誘導体 K 1 が、非水電解液と SiO との反応を抑制していることが考えられる。

【0100】

また、実施例 25～32 において、非水電解液に含まれるホスファゼン誘導体 K 1 の量が、非水電解液とホスファゼン誘導体とを合わせた全体の質量に対して 0.1～60 質量%の場合において高温放置時の電池の膨れが小さくなり、さらに 0.1～30 質量%の場合に膨れが小さくなった。これは、負極に a 1 を含んだ実施例 1～8 の場合と同様の傾向であった。

【0101】

このことから、SiO 粉末 a 1 をアルゴン雰囲気中、ベンゼンガスを 1000℃で熱分解する方法 (CVD) によって、a 1 の表面に炭素を担持させた生成物 a 2 を負極活物質に含む負極を用い、かつ非水電解液にホスファゼン誘導体を含んだ非水電解液電池において、高温放置時における電池の膨れを抑制するには、非水電解液とホスファゼン誘導体とを合わせた全体の質量に対する前記ホスファゼン誘導体の量は 0.1～60 質量%が好ましく、さらには 0.1～30 質量%が好ましい。

【0102】

<実施例 33、34 および比較例 3、4>

〔実施例 33〕

実施例 25 で用いた生成物 a 2 を 10 質量%と、炭素材料 D としてメソカーボンマイクロビーズ 40 質量%と天然黒鉛 30 質量%と人造黒鉛 20 質量%の混合系負極活物質として用い、また、非水電解液として、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (EMC) との体積比 1:1 の混合溶媒に 1mol/l の LiPF₆ を溶解したものを 80 質量%と、上記一般式 (2) において n=3 であり、かつ R のうちの 1 つがトリフルオロエトキシ基であり、5 つがフッ素であるような環状ホスファゼン誘導体 K 1 を 20 質量%とを混合した非水電解液を用いた以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し、これを実施例 33 とした。

【0103】

【比較例 3】

環状ホスファゼン誘導体 K 1 を含まない電解液を用いた以外は実施例 3 3 と同様にして電池を作製し、これを比較例 3 とした。

【0104】

【実施例 3 4】

実施例 2 5 で用いた生成物 a 2 を 1 5 質量%と、炭素材料 D としてメソカーボンマイクロビーズ 4 0 質量%と天然黒鉛 2 5 質量%と人造黒鉛 2 0 質量%の混合系負極活物質として用いた以外は実施例 3 3 と同様にして電池を作製し、これを実施例 3 4 とした。

【0105】

【比較例 4】

環状ホスファゼン誘導体 K 1 を含まない電解液を用いた以外は実施例 3 4 と同様にして電池を作製し、これを比較例 2 とした。

【0106】

実施例 3 3、3 4 および比較例 3、4 の電池について、実施例 1 とおなじ条件で、充放電特性と 8 0 °C で 5 日間保存後の電池厚みを測定した。電池の内容容および 8 0 °C で 5 日間保存後の電池厚みを表 5 に示す。なお、表 5 に示したすべての電池において、負極材料は a 2、ホスファゼン誘導体としては K 1 を用いた。

【0107】

【表 5】

	負極活物質に含まれる 珪素含有材料の混合比 率、質量%	電解液中のホスファゼン 誘導体 K 1 の含有量 質量%	8 0 °C、5 日後の電 池厚み m m
実施例 3 3	1 0	2 0	6 . 1
実施例 3 4	1 5	2 0	6 . 3
比較例 3	1 0	0	8 . 2
比較例 4	1 5	0	8 . 5

【0108】

表 5 から、生成物 a 2 と炭素材料 D との混合系負極活物質を用いた場合において、生成物 a 2 と炭素材料 D との混合比率を変更した実施例 3 3、3 4 と比較例 3、4 とを比較すると、生成物 a 2 の混合比率を 1 0 質量%および 1 5 質量%と増加した場合においても、非水電解液にホスファゼン誘導体を含有することによって、高温放置時における電池の膨れを抑制することができることがわかった。

【0109】

<実施例 3 5 ~ 4 1 >

【実施例 3 5】

S i O 粒子 (a 1) と平均粒径 1 0 μ m の鱗片状黒鉛 (炭素材料 E) と 5 0 : 5 0 の質量比で混合し、ボールミル機を使って複合粒子とした後、アルゴン雰囲気中、ベンゼンガスを 1 0 0 0 °C で熱分解する方法 (CVD) によって、複合粒子の表面に炭素を担持させた生成物 a 3 を珪素含有材料 A として用いた。炭素の担持量は複合粒子と炭素の全質量に対して 2 0 質量%であった。炭素を担持させた後の数平均粒径は 2 0 μ m であった。この生成物 a 3 を 5 質量%と、炭素材料 D としてメソカーボンマイクロビーズ 4 0 質量%と天然黒鉛 3 5 質量%と人造黒鉛 2 0 質量%の混合系負極活物質として用いた以外は実施例 2 と同様にして電池を作製し、これを実施例 3 5 とした。

【0110】

【実施例 3 6】

珪素含有材料 A として S i 粒子 (a 4) を用いた以外は実施例 3 5 と同様にして電池を作製し、これを実施例 3 6 とした。

【0111】

【実施例 3 7】

SiO粒子(a1)の代わりにSi粒子(a5)を用いた以外は実施例35と同様にして生成物a5を得た。生成物a5の数平均粒径は $1\mu\text{m}$ であった。珪素含有材料Aとして生成物a5を用いた以外は実施例35と同様にして電池を作製し、これを実施例37とした。

【0112】

[実施例38]

SiO粒子(a1)の代わりにSi粒子(a6)を用いた以外は実施例35と同様にして生成物a6を得た。生成物a6の数平均粒径は $20\mu\text{m}$ であった。珪素含有材料Aとして生成物a6を用いた以外は実施例35と同様にして電池を作製し、これを実施例38とした。

【0113】

[実施例39]

珪素含有材料Aとして Si_3N_4 粒子(a7)を用いた以外は実施例35と同様にして電池を作製し、これを実施例39とした。

【0114】

[実施例40]

珪素含有材料Aとして SiS_2 (a8)を用いた以外は実施例35と同様にして電池を作製し、これを実施例40とした。

【0115】

[実施例41]

珪素含有材料Aとして ZnSi_2 (a9)を用いた以外は実施例35と同様にして電池を作製し、これを実施例41とした。

【0116】

実施例35～41の電池について、実施例1とおなじ条件で、充放電特性と 80°C で5日間保存後の電池厚みを測定した。電池の内容および 80°C で5日間保存後の電池厚みを表6に示す。なお、表6に示したすべての電池において、負極活物質に含まれる珪素含有材料の混合比率は5質量%、ホスファゼン誘導体としてはK1、電解液中のホスファゼン誘導体K1の含有量は1質量%とした。

【0117】

【表6】

	珪素含有材料A の種類	80°C 、5日後の電池厚み mm
実施例2	a1	5.9
実施例25	a2	6.3
実施例35	a3	6.3
実施例36	a4	6.2
実施例37	a5	6.3
実施例38	a6	6.3
実施例39	a7	6.2
実施例40	a8	6.2
実施例41	a9	6.1

【0118】

表6の、実施例2、25および35～41において、珪素含有材料Aにいずれの材料を用いた場合においても、ホスファゼン誘導体を非水電解液に含有することによって、高温放置時における電池の膨れ抑制効果が得られた。その理由は明らかではないが、ホスファゼン誘導体が珪素と反応して安定な皮膜を形成して、非水電解液に存在するハロゲン元素と珪素との反応を抑制していると考えられる。上記実施例に記載の各電池から負極を取り出し、負極表面に形成された皮膜の成分の分析をおこなったところ、N元素およびP元素

が検出された。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】珪素などの材料を負極活物質に用いた場合、電池の高容量化および高エネルギー密度化は可能となるが、珪素はフッ化水素と反応して水素を発生する。そのため、珪素を負極活物質に用いた非水電解液二次電池では、高温放置時においてガス発生がおり、電池が膨れるといった問題があった。

【解決手段】本発明は、珪素含有材料を含む負極を備えた非水電解液二次電池において、非水電解液がホスファ誘導体ゼンを含むことにより、高温放置時の電池の膨れを抑制するものである。

【選択図】なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 3 4 8 1 3 4
受付番号	5 0 3 0 1 6 6 8 5 4 5
書類名	特許願
担当官	神田 美恵 7 3 9 7
作成日	平成 1 5 年 1 0 月 9 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年10月 7日

特願 2 0 0 3 - 3 4 8 1 3 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 2 8 2]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 9 日
[変更理由]	新規登録
住 所	京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地
氏 名	日本電池株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/015097

International filing date: 06 October 2004 (06.10.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-348134
Filing date: 07 October 2003 (07.10.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☒ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.